

POWERED BY **Dialog**

Porous film or sheet for use in nappies, etc. - is obt'd. by inflation-moulding compsn. of polyolefin, filler, plasticiser and radical generating agent and stretching resulting film
Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 7216119	A	19950815	JP 9410396	A	19940201	199541	B
JP 3325376	B2	20020917	JP 9410396	A	19940201	200268	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 9410396 A (19940201)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 7216119	A		10	C08J-009/00	
JP 3325376	B2		9	C08J-009/00	Previous Publ. patent JP 7216119

Abstract:

JP 7216119 A

A porous film or sheet is obt'd. by: (1) inflation-moulding a compsn. consisting of: (A) 100 wt. pts. of a polyolefin resin having a density of less than 0.930 g/cm³ and a melt index of less than 2 g/10 min.; (B) 100-400 wt. pts. of a filler; (C) 0.1-100 wt. pts. of a plasticiser of formula (I); and (D) 0.0001-0.01 wt. pt. of a radical generating agent; and (2) stretching uniaxially resulting film or sheet in the receiving direction.

In (I), A, B and B' = bivalent or higher polybasic carboxylic acid radical or polyhydric alcohol radical (pref. A = polyhydric alcohol radical and B and B' = polybasic carboxylic acid radical); C, C', D and D' = group having aliphatic carboxylic acid radical or aliphatic alcohol radical at the terminal part; e and e' = 0-6; m₁ and m₂ = 1-7; and n = 1-8.

Also claimed is a method of making the porous film or sheet.

USE - The porous film is useful for e.g. disposable diapers, raincoats or disposable sheets.

ADVANTAGE - The porous film has good tear strength and tensile breaking point strength and exhibits little unevenness by stretching.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10416257

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3325376号
(P3325376)

(45)発行日 平成14年9月17日(2002.9.17)

(24)登録日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl.7	識別記号	F I
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00 C E S A
// B 2 9 C 55/28		B 2 9 C 55/28
C 0 8 L 23:00		C 0 8 L 23:00

請求項の数5(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平6-10396	(73)特許権者	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成6年2月1日(1994.2.1)	(72)発明者	藤井 敏雄 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
(65)公開番号	特開平7-216119	(72)発明者	川合 豊 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
(43)公開日	平成7年8月15日(1995.8.15)	(72)発明者	山寺 誠 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
審査請求日	平成12年7月28日(2000.7.28)	審査官	内田 靖恵
		(56)参考文献	特開 平5-98057 (J P, A)

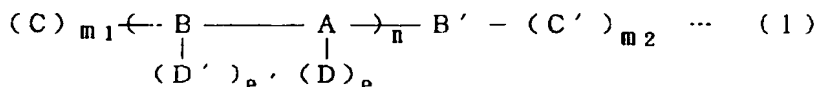
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔性フィルム又はシート及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 密度0.930g/cm³以下、メルト
インデックス2g/10分以下のポリオレフィン樹脂
(A)100重量部、充填剤(B)100~400重量

部、下記一般式(1)で示される可塑剤(C)0.1~
100重量部、
【数1】



(式中、A、BまたはB'は二価以上の多価カルボン酸残基又は多価アルコール残基(但し、Aが多価アルコール残基の場合、B、B'は多価カルボン酸残基である。)を示し、C、C'、DまたはD'はその末端部が脂肪族カルボン酸残基又は脂肪族アルコール残基を示し、e、e'は0~6、m₁、m₂は1~7、nは1~8の数字を示す。但し、各々の基はエステル結合によって結ばれている。即ち、Aが多価アルコール残基の場合、

B、B'は多価カルボン酸残基であり、Dは脂肪族カルボン酸残基である。また、Aが多価カルボン酸残基の場合、B、B'は多価アルコール残基であり、Dは脂肪族アルコール残基である。さらに、B、B'が多価カルボン酸残基の場合、C、C'、D'は脂肪族アルコール残基であり、B、B'が多価アルコール残基の場合、C、C'、D'は脂肪族カルボン酸残基である。)及びラジカル発生剤(D)0.0001~0.1重量部、か

らなる組成物をインフレーション成形し、得られたフィルム又はシートをその引き取り方向に一軸延伸して得られることを特徴とする多孔性フィルム又はシート。

【請求項2】 厚さが90 μ 以下の多孔性フィルムであ

$$\text{引張破断点強度} [g/cm] \geq 5500 \times \text{フィルム厚み} [mm] \quad \dots (2)$$

を満足し、且つ、引裂強度が下記(3)式

$$\text{引裂強度} [g/枚] \geq 1500 \times \text{フィルム厚み} [mm] \quad \dots (3)$$

を満足することを特徴とする請求項1記載の多孔性フィルム。

【請求項3】 ラジカル発生剤(D)の半減期1分となる分解温度が130~300℃であることを特徴とする請求項1又は2に記載の多孔性フィルム又はシート。

【請求項4】 ラジカル発生剤(D)が、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の多孔性フィルム又はシート。

【請求項5】 密度0.930g/cm³以下、メルトインデックス2g/10分以下のポリオレフィン樹脂

(A)100重量部、充填剤(B)100~400重量部、請求項1の一般式(1)で示される可塑剤(C)

0.1~100重量部、及びラジカル発生剤(D)0.0001~0.1重量部、からなる組成物を、ラジカル発生剤が分解する条件を経過させた後、またはさせながらブローアップ比2~8でインフレーション成形し、得られたフィルム又はシートをその引き取り方向に延伸倍率1.2~8倍として一軸延伸することを特徴とする多孔性フィルム又はシートの製造方法。

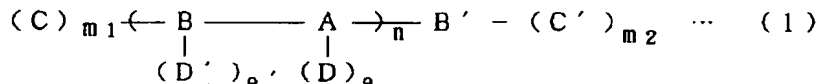
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔性フィルム又はシート及びその製造方法に関する。詳しくは、ラジカル発生剤による変性と可塑剤との相乗作用により、面強度及び引裂き度が高く、しかもフィルムの延伸むらも無い、多孔性フィルム又はシート及びそれを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、水滴は通さないが、水蒸気等の気体を通過させる程度の微細孔を形成した多孔性の合成樹脂フィルムが衣料分野や医療分野等で用いられるようになってきている。これは、ムレを防止し、かつ液体を外



【0008】(式中、A、BまたはB'は二価以上の多価カルボン酸残基または多価アルコール残基(但し、Aが多価アルコール残基の場合、B、B'は多価カルボン酸残基であり、またAが多価カルボン酸残基の場合、B、B'は多価アルコール残基である。)を示し、C、C'、DまたはD'は脂肪族カルボン酸残基又は脂肪族アルコール残基を示し、e、e'は0~6、m₁、m₂

って、その縦方向及び横方向の剛軟度が共に50mm以下で、透湿度が1500g/m²・24hr以上で、引張破断点強度が下記(2)式

【数2】

【数3】

に漏らさないと云う作用を有し、具体的には、使いすてオムツ、レインコート、使いすてシート等に用いられることが多い。

【0003】この通気性を有する多孔性フィルム又はシートを製造する代表的方法は、合成樹脂に無機充填剤、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレー等を混入し、フィルム化した後延伸し、フィルムに細かい亀裂を生ぜしめる方法が挙げられる。このようにして得られる多孔性フィルムやシートは、異方性、特に縦方向(延伸方向)と横方向の引っ張り強度のバランス及び面強度などの物性に問題があった。

【0004】本発明者らの一部は、先に、特定量の線状ポリエチレン、分岐状低密度ポリエチレン、ラジカル発生剤及び充填剤から成る組成物を成形、延伸することによって上記問題の解決された多孔性フィルム又はシートを製造する方法を提案した(USP5,015,521)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、更に引裂強度、延伸ムラ、フィルム厚みの不均一性が改善されたフィルムやシートを提供すべく鋭意検討した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するため、組成、成形方法等につき種々検討を行なった結果、特殊の可塑剤を添加すること及びラジカル発生剤を用いることにより課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明の要旨は、密度0.930g/cm³以下、メルトインデックス2g/10分以下のポリオレフィン樹脂(A)100重量部、充填剤(B)100~400重量部、下記一般式(1)で示される可塑剤(C)0.1~100重量部、

【0007】

【数4】

は1~7、nは1~8の数字を示す。但し、各々の基はエステル結合によって結ばれている。即ち、Aが多価アルコール残基の場合、B、B'は多価カルボン酸残基であり、Dは脂肪族カルボン酸残基である。また、Aが多価カルボン酸残基の場合、B、B'は多価アルコール残基であり、Dは脂肪族アルコール残基である。さらに、B、B'が多価カルボン酸残基の場合、C、C'、D'

は脂肪族アルコール残基であり、B、B'が多価アルコール残基の場合、C、C'、D'は脂肪族カルボン酸残基である。)及びラジカル発生剤(D)0.0001-0.1重量部、からなる組成物をインフレーション成形し、得られたフィルム又はシートをその引き取り方向に一軸延伸して得られることを特徴とする多孔性フィルム又はシート及びその製造方法に存する。

【0009】以下に本発明を更に詳細に説明する。ポリオレフィン樹脂(A)はエチレンもしくはプロピレンのホモポリマー又はエチレンもしくはプロピレンと他のモノマー(炭素数4以上の二重結合を分子内に1個以上有する化合物)とのコポリマーからなる密度(ρ) 0.930g/cm^3 以下、メルトインデックス(MI) $2\text{g}/10\text{分}$ 以下のポリオレフィン系熱可塑性樹脂、たとえば低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、密度 0.910 以下の超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-メタアクリル酸エステルもしくはこれらの混合物等いずれでも良いが、好ましくは密度 $0.91-0.95\text{g/cm}^3$ の線状低密度ポリエチレン50-100重量部と密度 0.91g/cm^3 未満のエチレン- α -オレフィン共重合体50-0重量部とからなる密度 0.930g/cm^3 以下、特に、 $0.900-0.925\text{g/cm}^3$ 、MI2以下、特に、 $0.1-1.5$ のポリオレフィン系熱可塑性樹脂である。

【0010】線状低密度ポリエチレンは、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体であり、例えばエチレンと、その4~17重量%程度、好ましくは5~15重量%程度の1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン等の他の α -オレフィンとを、中低圧法高密度ポリエチレン製造に用いられるチーグラ-型触媒又はフィリップス型触媒を用いて共重合することにより製造される。

【0011】上記エチレン- α -オレフィン共重合体としては、通常、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体であって、その密度が 0.91g/cm^3 未満のものが好ましく、より好ましくは $0.85-0.90\text{g/cm}^3$ のものである。エチレンと共重合させる炭素数3以上の α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらと共に1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等の非共役ジエンを使用することもできる。

【0012】上記エチレン- α -オレフィン共重合体は、チーグラ-型触媒、中でもオキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム等のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて、エチレンと α -オレフィンとを共重合させることにより製造することができ、共重合体中のエチレン含有量が40~90モル

%の範囲であり、 α -オレフィンの含有量が10~60モル%の範囲であるのが望ましい。上記エチレン- α -オレフィン共重合体の市販品としては例えば、CdF Chimie E. P.社のNORSOFLEX(FW1600, FW1900, MW1920, SMW2440, LW2220, LW2500, LW2550);日本ユニカー社のフレックスレジ(DFDA1137, DFDA1138, DEFD1210, DEFD9042);三井石油化学社のタフマー(A4085, A4090, P0180, P0480)、日本合成ゴム社のJSR-EP(EP02P, EP07P, EP57P)などが挙げられる。

【0013】単独もしくは混合物であるポリオレフィン樹脂(A)の密度(ρ)は 0.930g/cm^3 より大きいと、可塑剤とラジカル発生剤の相乗効果が小さく引裂強度が向上しない。またMIは $2\text{g}/10\text{分}$ より大きいと、フィルムの引裂強度が低下し、また成形安定性が低下する。

【0014】本発明方法においてメルトインデックス(MI)とはJIS K 6760の引用規格であるJIS K 7210の表1の条件4に準拠して測定した値である。なお、ポリオレフィン樹脂には、常法に従い、熱安定剤、紫外線安定剤、顔料、帯電防止剤、蛍光剤等を添加しても差支えない。

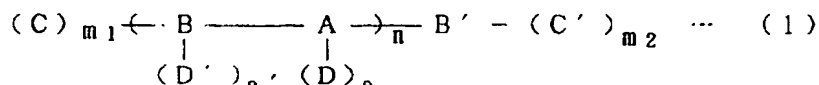
【0015】次に成分(B)の充填剤としては、無機及び有機の充填剤が用いられる。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレ-、カオリン、シリカ、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、アスベスト粉、ガラス粉、シラスパル-ン、ゼオライト、珪酸白土等が使用され、特に炭酸カルシウム、タルク、クレ-、シリカ、珪藻土、硫酸バリウム等が好適である。

【0016】有機充填剤としては、木粉、パルプ粉等のセルロース系粉末等が使用される。これらは単独で又は混合して用いられる。充填剤の平均粒径としては、 $30\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下のものが更に好ましく、 $0.7-5\mu\text{m}$ のものが最も好ましい。粒径が大きすぎると延伸物の気孔の緻密性が悪くなり、又粒径が小さすぎると、樹脂への分散性が悪く、成形性も劣る。

【0017】充填剤の表面処理は、樹脂への分散性、更には延伸性の点で、実施されている事が好ましく、脂肪酸又はその金属塩での処理が好ましい結果を与える。さらに本発明で用いられる特定の構造を有する成分(C)の可塑剤としては、一般式(1)

【0018】

【数5】



【0019】(式中、A、BまたはB'は二価以上の多価カルボン酸残基または多価アルコール残基(但し、Aが多価アルコール残基の場合、B、B'は多価カルボン酸残基である。)を示し、C、C'、DまたはD'はその末端部が脂肪族カルボン酸残基又は脂肪族アルコール残基を示し、e、e'は0~6、m₁、m₂は1~7、nは1~8の数字を示す。但し、各々の基はエステル結合によって結ばれている。即ち、Aが多価アルコール残基の場合、B、B'は多価カルボン酸残基であり、Dは脂肪族カルボン酸残基である。また、Aが多価カルボン酸残基の場合、B、B'は多価アルコール残基であり、Dは脂肪族アルコール残基である。さらに、B、B'が多価カルボン酸残基の場合、C、C'、D'は脂肪族アルコール残基であり、B、B'が多価アルコール残基の場合、C、C'、D'は脂肪族カルボン酸残基である。)で示されるエステル化合物が用いられる。

【0020】二価以上の多価カルボン酸残基単位を導入するための原料化合物としては、例えばフタル酸(その無水物も含む)、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸(その無水物も含む)、ピロメリット酸(その無水物も含む)等の芳香族カルボン酸、コハク酸(その無水物も含む)、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族カルボン酸、クエン酸、リンゴ酸等の混合カルボン酸等が挙げられる。また、二価以上の多価アルコール残基単位を導入するための原料化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール(1, 2-, 1, 3-)、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール(1, 2-, 1, 3-, 1, 4-)、ペンタンジオール(1, 5-, 3-メチル-1, 5-, 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-)、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセリン等が挙げられる。

【0021】さらに、上記一般式(1)中のC、C'、DまたはD'はその末端部が脂肪族カルボン酸残基又は脂肪族アルコール残基を示す。該脂肪族カルボン酸残基としては1価のものが好適に用いられ、該カルボン酸残基単位を導入するための原料化合物としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプリル酸、エナント酸、カブロン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリル酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸等が挙げられる。一方、脂肪族アルコール残基としては1価のものが好適に用いられ、該アルコール残基単位を導入するための原料化合物としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピ

ルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミニスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等があげられる。また、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート等の、二価以上のアルコールであってもフリーな水酸基が1個で他はカルボン酸のエステル体となっているものも用いることができる。更に、アジピン酸、トリメリット酸等の二価以上の多価カルボン酸であって、フリーなカルボキシル基が1個で他がアルコールのエステル体となっているものも好適に用いることができる。

【0022】また、D、D'としては脂肪族カルボン酸またはアルコールの残基に二価以上の多価カルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族カルボン酸等で置換されたものも用いられる。上記一般式(1)で示される化合物は単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。

【0023】次に、本発明に使用される成分(D)のラジカル発生剤としては、半減期1分となる分解温度が130~300℃、好ましくは、160~260℃の範囲のものが好ましく、例えばジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、α, α'-ビス(t-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼン、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド等の過酸化物が挙げられる。最も好ましくは、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンが挙げられる。

【0024】本発明においては、ポリオレフィン樹脂(A)100重量部に対して充填剤(B)100~400重量部、好ましくは、120~300重量部、特に、130~250重量部、可塑剤(C)1~100重量部、好ましくは、2~50重量部、特に、2~30重量部、及びラジカル発生剤(D)0.0001~0.1重量部、好ましくは、0.0005~0.07重量部、特に、0.005~0.05重量部の範囲で用いる。

【0025】充填剤(B)の割合が100重量部に満たないと、延伸したフィルムに気孔が充分形成されず、多孔化度合が低くなる。また、充填剤の割合が400重量部を超えると混練性、分散性、フィルム又はシート成形

性が劣り、更に延伸物の表面強度が低下する。可塑剤(C)は0.1重量部よりも少ないと、引裂強度向上の効果が無く、100重量部より多いと、混練性、分散性が悪化し、フィルム成形性の低下、延伸性を確保できない。

【0026】ラジカル発生剤(D)は0.0001~0.1重量部の範囲から選ばれ、この範囲よりも少ない場合は可塑剤との相乗効果による引裂強度の向上は得られず、またこの範囲よりも多い場合はメルトインデックスが低くなり過ぎて、フィルム成形時に膜切れが起りやすく、かつフィルム表面に肌荒れが生起するので好ましくない。

【0027】本発明においては、ポリオレフィン樹脂(A)、充填剤(B)、可塑剤(C)、及びラジカル発生剤(D)を、通常は、例えば次の1又は2の方法により前記の量比で混合し、次いで混練してペレット化した後、インフレーション成形して未延伸フィルムとする。方法1：ポリオレフィン樹脂、充填剤、可塑剤及び、ラジカル発生剤を混合し、押出機、バンパリーミキサー等の混練機を用いて混練した後、ペレット化し、このペレットを用いてインフレーション成形する。方法2：ポリオレフィン樹脂に、多量のラジカル発生剤0.3~2% (3000~20000ppm)程度を配合し、ラジカル発生剤がポリオレフィンと殆ど反応しない温度で、しかもポリオレフィンの融点以上の温度において溶融混練してペレット状としたマスターバッチを予め調製し、このマスターバッチを、ポリオレフィン樹脂、充填剤及び可塑剤と混合し、混練した後ペレット化し、このペレットを用いてインフレーション成形する。

【0028】上記1又は2に示す方法に従って、ポリオレフィン樹脂をラジカル発生剤と共に加熱下(好ましくはラジカル発生剤の半減期が10分となる温度以上の温度で)混練処理すると、ラジカル発生剤による架橋反応が生起しポリオレフィンが分子間カップリングして高分子量成分が増加し、かつメルトインデックスの低下した変性ポリマーが得られる。この変性ポリマーは、変性前のポリマーに比べてインフレーション成形時に横方向の配向がかかり易く、このようにして得られたフィルムは、これを延伸処理した場合に、引張り強度及び衝撃強度が著しく向上する。

【0029】ポリオレフィン樹脂、可塑剤、ラジカル発生剤及び充填剤を混合するには、ドラム、タンブラー型混合機、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等が使用されるが、ヘンシェルミキサーのような高速攪拌型の混合機が望ましく、ポリエチレンは通常10~150メッシュ、特に20~60メッシュのパウダーの形態で供給するのが好ましい。得られた混合物の混練は、例えばスクリュウ押出機、二軸スクリュウ

$$\text{引張破断点強度 [g/cm]} \geq 5500 \times \text{フィルム厚み [mm]} \dots (2)$$

【0036】好ましくは(2')式、

押出機、ミキシングロール、バンパリーミキサー、二軸型混練機等の周知の混練装置を用いて実施される。

【0030】本発明においては、上記で得た配合物からインフレーション法により通常、厚さ10~200 μ の未延伸フィルム或いは厚さ200~400 μ の未延伸シートを成形し、次いでこの未延伸フィルム又はシートを延伸処理する。インフレーション成形は、通常、ブローアップ比(BUR)を2~8で成形する。

【0031】好ましくは、ブローアップ比3~6、フロストラインの高さをダイの環状スリットの直径の2~50倍にする。さらに好ましくはフロストラインの高さをダイの環状スリットの直径の5~20倍の範囲の条件下で行なわれる。ブローアップ比が上記範囲よりも低いとフィルムの引張り強度及び衝撃強度が低下し、上記範囲よりも高いとバブルの成形安定性が低下するので上記範囲で行うのがよい。また、フロストラインの高さが上記範囲よりも低いとフィルムの引張り強度が低下し、上記範囲よりも高いとバブルの成形安定性が低下するので上記範囲で行うのがよい。

【0032】インフレーション法により成形された未延伸フィルム又はシートは、次いで縦方向(フィルムの引き取り方向)に一軸延伸される。一軸延伸には通常ロール延伸法が採用されるが、チューブラー延伸法で一軸方向(引き取り方向)を強調させた形であってもよい。また、延伸処理は一段でも二段以上の多段でも差支えない。

【0033】延伸処理は樹脂組成物の融点より100 $^{\circ}$ C低い温度から融点より20 $^{\circ}$ C低い温度の範囲、特に樹脂組成物の融点より90 $^{\circ}$ C低い温度から融点より50 $^{\circ}$ C低い温度の範囲で実施するのが好ましく、この範囲より低い温度ではフィルムに延伸斑が発生し、またこの範囲より高い温度ではフィルムの多孔性が低下する傾向がある。

【0034】延伸倍率は1.2~8倍であることが好ましい。なお、一軸延伸後に熱処理すればフィルムの寸法精度を安定化することができ、また公知のコロナ処理、フレーム処理等の表面処理を施すこともできる。かくして得られる本発明の多孔性フィルム又はシートは、面強度及び引裂強度が高く、しかも、延伸ムラがないので好適に使用できる。特に、厚さが100 μ 以下、好ましくは、15~50 μ の多孔性フィルムの場合、縦方向及び横方向の剛軟度が共に50mm以下、好ましくは、10~35mmで、透湿度が1500g/m²・24hr以上、好ましくは、2500~5000g/m²・24hrで、引張破断点強度が下記(2)式

【0035】

【数6】

【0037】

【数7】

引張破断点強度 [g/cm] $\geq 6700 \times$ フィルム厚み [mm] … (2′)

【0038】を満足し、且つ、引裂強度が下記(3)式 【数8】

【0039】

引裂強度 [g/枚] $\geq 1500 \times$ フィルム厚み [mm] … (3)

【0040】好ましくは(3′)式 【数9】

【0041】

引裂強度 [g/枚] $\geq 1800 \times$ フィルム厚み [mm] … (3′)

【0042】を満足するようなフィルムが得られるので好ましい。

【0043】

【実施例】以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

実施例1

(1) 線状低密度ポリエチレン {メルトインデックス(MI) : 1.0g/10分、流動比 : 19、密度(ρ) : 0.921g/cm³、共重合成分 : 1-ブテン、共重合量 : 10重量%、融点 : 120℃} を40メッシュのパウダーに粉碎したものを80重量部とエチレン-プロピレン共重合体 (EPR、日本合成ゴム社製EP07P, MI : 0.4g/10分、 ρ : 0.86g/cm³) を同じく40メッシュのパウダーに粉碎したものを20重量部とをヘンシェルミキサー中で攪拌混合した。得られた重合体組成物のMIは0.8g/10分密度は0.909g/cm³であった。次いでこれに下記表2に示す可塑剤Aを4重量部とラジカル発生剤2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシンを0.02重量部攪拌しながら添加混合した。

【0044】更に炭酸カルシウム (平均粒径1.2 μ m、脂肪酸処理) を200重量部添加し、攪拌混合した。かくして得られた混合物を、二軸混練機DSM-65 (Double Screw Mixer、日本製鋼所(株)製) を用いて混練し、造粒した。これを40mm ϕ 押出機によりインフレーション成形し、厚さ70 μ mのフィルムに製膜した。押出条件は下記のとおり。

【0045】

【表1】

シリンダー温度 : 170-190-210-230℃

ヘッド、ダイス温度 : 200℃

ダイス直径 : 100mm

引取速度 : 8m/min

ブローアップ比 : 3

フロストライン高さ : 700mm

折り径 : 471mm

【0046】かくして得られたフィルムを引取方向にスリットしたものをロール延伸機により一軸延伸を行った。延伸条件は下記のとおりとした。

【0047】

【表2】延伸温度 : 60℃

延伸倍率 : 2.0倍

延伸後速度 : 11.0m/min

延伸後のフィルム厚み : 30 μ m

【0048】物性評価は下記によって行ない結果を表1に示した。

- 1) 透湿度 : ASTM E26-66 (E) に準ずる。
- 2) 引裂強度 : JIS P 8116 に準じ、フィルムの引取方向を測定し、1枚当りの強度をgで求める。
- 3) 引張破断点強度 : JIS L1085-1977 に準じ、10mm (幅) \times 100mm (長さ) の試験片を用い、引張速度300mm/minで測定した。
- 4) 成形性 : 目視により次の基準により判定した。

【0049】◎ : バブル安定、ダイライン無し

○ : バブル安定、ダイライン有

△ : フィルム幅変動

× : 成形不可

【0050】5) 柔軟性 : 手の感触で、次の基準により判定した。

◎ : 極めて柔らかい

○ : 柔らかい

△ : 少し硬い

× : 硬い

【0051】6) 延伸性

◎ : 切断なし、均一延伸、延伸ムラなし

○ : 切断なし、延伸ムラ、殆どなし

△ : 切断なし、延伸ムラ、ややあり

× : 切断又は延伸ムラ大

【0052】実施例2

実施例1で用いた線状低密度ポリエチレン80重量部、エチレン-ブテン-ラバー (三井石油化学社製、タフマーA4085, MI : 3.6g/10分、 ρ : 0.88g/cm³) (タフマーは商品名) を20重量部 (これらを混合したときの組成物の密度は0.913g/cm³で、MIは1.3g/10分である。)、下記表2に示す可塑剤Bを6重量部、ラジカル発生剤として2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシンを0.03重量部、炭酸カルシウムを200重量部用いた。成形条件のうち、フロストライン高さを800mmとしたほかは実施例1と同様にしてフィルムを得た。評価結果を表1に示す。

【0053】実施例3

実施例1で用いた線状低密度ポリエチレンを80重量部、超低密度ポリエチレン(CDF Chemie E. P. 社製、FW1900, MI: 1.0g/10分、 ρ : 0.900g/cm³)を20重量部(これらを混合したときの組成物の密度は0.917g/cm³で、MIは1.0g/10分である。)、下記表2に示す可塑剤Cを3重量部、実施例1と同じラジカル発生剤を0.02重量部、炭酸カルシウムを200重量部用いた。成形条件のうち、フロストライン高さを1000mmとし延伸倍率を2.1倍としたほかは実施例1と同様にしてフィルムを得た。評価結果を表1に示す。

【0054】実施例4

線状低密度ポリエチレンとして(MI: 0.5g/10分、流動比: 20、密度: 0.921g/cm³、共重合成分: 1-ブテン、共重合量: 10重量%、融点: 120℃)のものを80重量部、実施例2で用いたエチレン-ブテン-ラバー20重量部(これらを混合したときの組成物の密度は0.909g/cm³でMIは0.5g/10分である。)、可塑剤Cを4重量部、実施例1と同じラジカル発生剤を0.03重量部、炭酸カルシウムを200重量部用いた。成形条件のうち、フロストライン高さを800mmとし、延伸倍率を2.5倍としたほかは実施例1と同様にしてフィルムを得た。評価結果を表1に示す。

【0055】実施例5

線状低密度ポリエチレンとして実施例4で用いたものを80重量部、実施例2で用いたエチレン-ブテン-ラバーを20重量部(これらを混合したときの組成物の密度は0.913g/cm³でMIは0.7g/10分である。)、下記表2に示す可塑剤Dを4重量部、実施例1と同じラジカル発生剤を0.02重量部、炭酸カルシウムを200重量部用いた。成形条件は延伸倍率を2.2としたほかは実施例1と同様にしてフィルムを得た。評価結果を表1に示す。

【0056】実施例6

実施例1で用いたと同じ線状低密度ポリエチレンを100重量部、下記表2に示す可塑剤Eを4重量部、実施例1で用いたと同じラジカル発生剤を0.03重量部、炭酸カルシウムを200重量部用いた。成形条件のうち、フロストライン高さを600mmとしたほかは実施例1と同様にしてフィルムを得た。評価結果を表1に示す。

【0057】実施例7

ラジカル発生剤の種類を2,5-ジメチル-2,5ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサンとしたほかは実施例1と同様にしてフィルムを得た。評価結果を表1に示す。

【0058】

【表3】

表 1

	可塑剤 (重量部)	ラジカル発生剤 (重量部)	フロスト ライン (mm)	透湿度 (g/m ² /24hr)	引張強度 (g/1枚)	引張断裂点強度 (g/cm)	成形性	柔軟性	延伸性
実施例1	A (4)	2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン (0.02)	700	3600	61	305	◎	◎	◎
実施例2	B (6)	2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン (0.08)	800	3000	65	320	◎	◎	◎
実施例3	C (3)	2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン (0.02)	1000	3400	72	297	◎	◎	◎
実施例4	C (4)	2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン (0.08)	800	3450	65	313	◎	◎	◎
実施例5	D (4)	2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン (0.02)	700	3600	60	278	◎	◎	◎
実施例6	E (4)	2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン (0.03)	600	3200	55	285	◎	◎	◎
実施例7	A (4)	2,5-ジメチル-2,5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン (0.02)	800	3700	60	302	◎	◎	◎

【0059】

【表4】

表 2

可塑剤A	カブリン酸 カブリン酸	TMP-ADA-TMP	カブリン酸 カブリン酸
<ul style="list-style-type: none"> • C=C' =カブリン酸 • B=B' =TMP トリメチロールプロパン • A=ADA アジピン酸 • D=D' =なし • n=1, m₁=m₂=2, e=e'=0 	<ul style="list-style-type: none"> • C=C' =カブリン酸 • B=B' =TMP • A=ADA • D=D' =なし • m₁=m₂=2, n=1, e=e'=0 	<ul style="list-style-type: none"> • C=C' =ステアリン酸 • B=B' =TMP • A=ADA • D=D' =なし • m₁=m₂=2, n=1, e=e'=0 	<ul style="list-style-type: none"> • C=C' =ステアリン酸 • B=B' =TMP • A=ADA • D=D' =なし • m₁=m₂=2, n=1, e=e'=0
<ul style="list-style-type: none"> 可塑剤B: 2EH 2EH 	<ul style="list-style-type: none"> • C=C' =2EH • B=B' =TMA トリメチロール • A=TMP • D=2EH-TMA-2EH D' =なし • m₁=m₂=2, n=1, e=1, e'=0 	<ul style="list-style-type: none"> 可塑剤E: トリデシル酸-ADA-TMP-ADA-トリデシル酸 ADA-トリデシルアルコール 	<ul style="list-style-type: none"> • C=C' =トリデシル酸 • B=B' =ADA • A=TMP • D=ADA-トリデシルアルコール D' =なし • m₁=m₂=1, n=1, e=1, e'=0
<ul style="list-style-type: none"> 可塑剤C: 2EH-ADA-TMP-ADA-2EH ADA-2EH 	<ul style="list-style-type: none"> • C=C' =2EH • B=B' =ADA • A=TMP • D=ADA-2EH D' =なし • m₁=m₂=1, e=1, n=1, e'=0 		

【0060】

【発明の効果】本発明の多孔性フィルムは、特に引裂強度及び引張破断点強度に優れ、しかも延伸ムラが少な

く、使いすてオムツ、レインコート、使いすてシート等の用途に有利に使用できる。

フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

C08J 9/00

C08L 23/00 - 23/26